

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-284973

(43)Date of publication of application : 07.10.2003

(51)Int.Cl.

B03D 1/001

C04B 18/10

F23J 1/00

(21)Application number : 2003-016006

(71)Applicant : TAIHEIYO CEMENT CORP

(22)Date of filing : 22.11.1993

(72)Inventor : MICHIMASHI HIDEJI  
ASADA MASAYOSHI

## (54) METHOD FOR TREATING COAL ASH

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for treating a coal ash (fly ash) by which an unburnt coal content in the coal ash can be efficiently separated in the method for treating the coal ash used for a cement, a concrete, a raw material for a building material, and the like.

**SOLUTION:** In a treating process for the coal ash provided with a hydrophobic nature providing process in which the unburnt coal content is made hydrophobic by incorporating a collecting agent into a water slurry of the coal ash, and a flotation process in which a frothing agent is incorporated into the water slurry to cause air bubbles and the unburnt coal content is stuck on the air bubbles to float it up, a cationic collecting agent such as an amine such as of dodecylamine and octadecylamine and their derivatives, and an ammonia compound such as of hexadecyltrimethyl ammonium naphthylamine and aniline or their derivatives is used as the collecting agent.

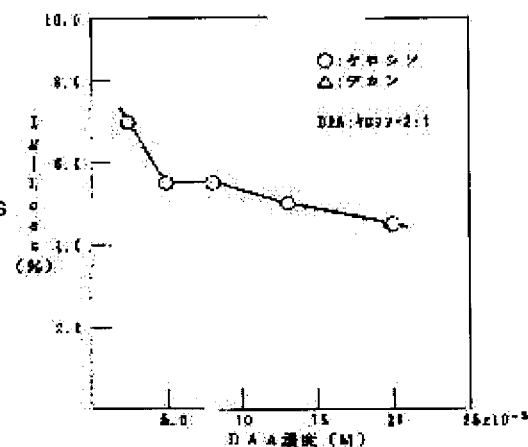


Fig. 1 DTA濃度の影響

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 13.12.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-284973

(P2003-284973A)

(43) 公開日 平成15年10月7日 (2003.10.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマ* (参考)
B 0 3 D 1/001		C 0 4 B 18/10	Z A B A 3 K 0 6 1
C 0 4 B 18/10	Z A B	F 2 3 J 1/00	A
F 2 3 J 1/00		B 0 3 D 1/02	C

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2003-16006 (P2003-16006)  
(62) 分割の表示 特願平5-339094の分割  
(22) 出願日 平成5年11月22日 (1993.11.22)

(71) 出願人 000000240  
太平洋セメント株式会社  
東京都中央区明石町8番1号  
(72) 発明者 道端 秀治  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 浅田 正吉  
東京都江東区南砂2-7-5 小野田セメ  
ント株式会社資源事業本部内  
Fターム(参考) 3K061 NA05 NA13 NA18

(54) 【発明の名称】 石炭灰の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 セメント、コンクリートや建材の原料等に用いられる石炭灰（フライアッシュ）の処理方法であって、石炭灰中の未燃炭分を効率よく分離できるようにする石炭灰の処理方法を提供する。

【解決手段】 石炭灰の水スラリに捕集剤を添加して未燃炭分を疎水化させる疎水化工程と、該水スラリに起泡剤を添加して気泡を発生させ、その気泡に前記未燃炭分を付着させ浮上させる浮選工程と、を備えた石炭灰の処理工程において、捕集剤としてドデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミン類とその誘導体、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ナフチルアミン、アニリン等のアンモニウム類あるいはその誘導体等の陽イオン捕集剤を使用することを特徴とする。

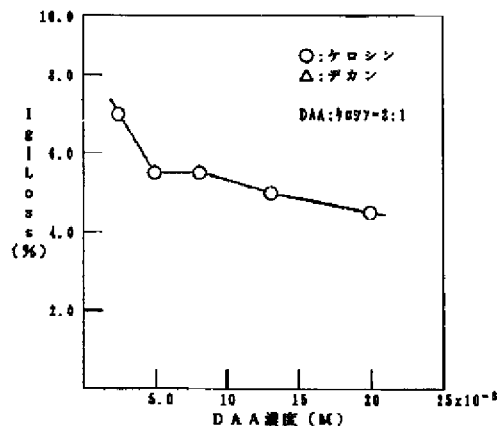


Fig.1 DAA濃度の影響

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭灰の水スラリに捕集剤を添加して未燃炭分を疎水化させる疎水化工程と、該水スラリに起泡剤を添加して気泡を発生させ、その気泡に前記未燃炭分を付着させ浮上させる浮選工程とを備えた石炭灰の処理方法において、捕集剤として陽イオン捕集剤を使用することを特徴とする石炭灰の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、セメント、コンクリートや建材の原料等に用いられる石炭灰（フライアッシュ）の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 石炭灰は微粉炭焚きボイラ等から発生するが、この石炭灰の中には未燃炭分が含まれている。この未燃炭分は、石炭灰を利用する上で次のような問題を引き起こす。例えば、セメント混和材として石炭灰を利用する場合、石炭灰中に未燃炭分が含まれていると、コンクリート混練時に高価な空気連行剤（A E 剤）が未燃炭分に吸収されるため、多量の空気連行剤が必要になる。また人工軽量骨材等の原料として石炭灰を使用する場合、原料中に多くの未燃炭分が含まれていると、骨材等の強熱減量（I g - L o s s）が大きくなる。

【0003】 そのため、未燃炭分の少ない石炭灰だけをコンクリートの原料等に利用し、未燃炭分の多く含まれている石炭灰は利用されず産業廃棄物として捨てられる。しかし、建材等の原料として有効な石炭灰を廃棄することは不経済であり、またその廃棄処理には多くの費用が必要となる。

【0004】 そこで従来浮遊選鉱、即ち石炭灰の水スラリに捕集剤を添加して未燃炭分を疎水化させる疎水化工程と、該水スラリに起泡剤を添加して気泡を発生させ、その気泡に前記未燃炭分を付着させ浮上させる浮選工程とを備えた石炭灰の処理工程により石炭灰から未燃炭分を分離している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の石炭灰の処理方法は、捕集剤として重油を用いるものであり、大量処理が可能であると言う長所を有するが、その反面、石炭灰中の未燃炭分を効率よく分離できないという問題がある。この発明は、上記事情に鑑み石炭灰中の未燃炭分を効率よく分離できるようにすることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、この発明によれば、石炭灰の水スラリに捕集剤を添加し未燃炭分を疎水化させる疎水化工程と、該水スラリに起泡剤を添加して気泡を発生させ、その気泡に前記未燃炭分を付着させ浮上させる浮選工程とを備えた石炭灰の処理方法において、捕集剤として陽イオン性捕集剤を使用することを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下、この発明を詳しく説明する。陽イオン捕集剤としてはドデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミン類とその誘導体、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ナフチルアミン、アニリン等のアンモニウム類あるいはその誘導体が挙げられ、中でもドデシルアミンアセテート、オクタデシルアミンは後述する未燃炭分の疎水化に極めて優れ、陽イオン捕集剤として好適に用いることができる。陽イオン捕集剤はその内部に極性部と非極性部を有しており、この非極性部が石炭灰の未燃炭分表面で、酸化され形成されたC O O H、O H基等の極性基と結び付き、非極性部が表面に出ることにより未燃炭分を疎水化ものと思われる。また、陽イオン捕集剤の添加量としては石炭灰に対して $10^{-5} \sim 10^{-2}$  W t %である。これが $10^{-5}$  W t %より少ないと疎水化効果が十分ではなく、 $10^{-2}$  W t %以上添加しても疎水化効果はあまり変わらず、経済的に不利となる。

【0008】 この発明は、陽イオン捕集剤に加えて無極性試薬を併用することができる。無極性試薬としてはケロシン、キシレン、シクロヘキサン、デカン等が好適に用いられ、中でもケロシン、デカンが前記陽イオン捕集剤との相性に優れ、より好適に用いられる。陽イオン性捕集剤と無極性試薬を併用することにより、陽イオン捕集剤と結び付きある程度疎水化された未燃炭分表面に、更に無極性試薬が結び付くことにより一層疎水化される。

【0009】 陽イオン捕集剤と無極性試薬を混合しエマルジョン化したものを捕集剤として添加することにより、さらに好適に未燃炭分を疎水化させることができる。このエマルジョン化した捕集剤は陽イオン捕集剤および無極性試薬をそのまま添加したものと比較して、捕集剤が溶媒中（水中）に細かく分散され、陽イオン捕集剤と無極性試薬の交互作用がうまく行われることが考えられる。陽イオン捕集剤と無極性試薬の混合比としては $10^{-3}$  モル濃度の陽イオン捕集剤を基準としこの陽イオン捕集剤／無極性試薬体積比を1／3以上にすることが好ましい。ここでエマルジョン化としては、陽イオン捕集剤と無極性試薬の混合液に超音波をかけたりする他、攪はん、振とう等、いずれの方法を用いても良い。

【0010】 この発明は、石炭灰スラリに陽イオン捕集剤を単独で、あるいは無極性試薬と併用して捕集剤として使用することで未燃炭分を疎水化させるとともに、該水スラリに起泡剤を添加し気泡を発生させ、その気泡表面に未燃炭分を付着させて浮上させることができる。

## 【0011】

## 【実施例】 実施例1

浮選槽に水400m lと微粉炭焚きボイラ等から発生するI g - L o s s（強熱減量）9.04 W t %の石炭灰10 gを攪拌しながら混合し、水スラリにする。このと

きのPHはPH調整を行わない自然PHで10~11である。これに陽イオン捕集剤の一種であるドデシルアミンアセテート（以下DAA）をDAAモル濃度が2.5, 5, 0, 7, 5, 12, 5, 20.0 $\times 10^{-6}$  Mになるように添加し、攪拌しながら3分間放置した（疎水化工程）。これにより石炭灰中の未燃炭分を疎水化させる。

【0012】疎水化工程の後、前記水スラリーに気泡剤としてパイン油を16mg添加し浮選槽の底部から空気を吹き込み気泡を発生させ、該気泡に未燃炭分を付着させ浮上させる。この浮上した気泡をオーバーフロー分として取り出す。この工程を3分間継続して行う（浮選工程1）。次にパイン油を16mg添加し再度、前記浮選工程1と同様の工程を3分間行った（浮選工程2）。この時のDAA添加量と浮選槽内に残った石炭灰のlg-Lossの関係を図1に示した。

#### 【0013】比較例1

浮選槽に水400mlとlg-Loss9.04%の石炭灰10gを攪拌しながら混合し水スラリーとする。この水スラリーにPH調整剤として塩酸あるいは水酸化ナトリウムを加えPHを2~12に調整する。これに、捕集剤として無極性試薬であるケロシン、キシレン20mgあるいは捕集剤を加えずに攪拌しながら3分間放置する。次に気泡剤としてパインオイルを16mg加え浮選槽底部から空気を吹き込み気泡を生成させると同時に生成した気泡をオーバーフロー分として取り出した（浮選工程1）。再度、気泡剤としてパインオイルを16mg加え前記浮選工程1を行った（浮選工程2）。前記浮選工程は3分間行う。この時の浮選槽内部に残った石炭灰とlg-Lossの関係を図2に示した。

【0014】図2から明らかなように、PH調整剤を添加しない自然PH10~11で無極性試薬を捕集剤として添加して浮選処理を行ったものは、気泡剤のみで捕集剤を添加せず処理を行ったものと変化はなく、捕集剤の影響はないことが分かる。また図1を図2と比較することにより、自然PH10~11で捕集剤としてDAAを添加し処理を行ったものは、浮選槽内部に残った石炭灰のlg-Lossが、捕集剤を添加せず処理を行ったものと比較して、かなり低下していることが分かる。このように自然PHにおいてもDAAを捕集剤として用いることにより石炭灰中の未燃炭分を効果的に除去することができた。

#### 【0015】実地例2

浮選槽に水400mlと微粉炭焚きボイラ等から発生するlg-Loss9.04Wt%の石炭灰10gを攪拌しながら混合し、水スラリーにする。このときのPHはPH調整を行わない自然PHで10~11である。これにDAAをモル濃度が5 $\times 10^{-6}$  Mになるように添加し攪拌しながら3分間放置した（疎水化工程）。この後、気泡剤であるパインオイルを16mg添加し、浮選槽底部

から空気を吹き込み気泡を生成させる。この気泡に石炭灰の未燃炭分を付着させ浮上させると同時に生成した気泡をオーバーフロー分として取り出す工程を3分間行った（浮選工程1）。次に無極性試薬であるケロシン20mgおよびデカン16mgを捕集剤として添加し浮選槽底部から空気を吹き込み、前記浮選工程1と同様の工程を行う。以上の結果を表1に示した。この表1と図1を比較することにより浮選槽内部に残った石炭灰のlg-Lossが、DAAを単独で捕集剤として使用したものと比較して、無極性試薬を併用することにより未燃炭分を効果的に除去することができた。

#### 【0016】

【表1】

捕集剤	lg-Loss%	pH
DAA5.0 $\times 10^{-6}$ モル ケロシン20mg	4.9	9.88
DAA5.0 $\times 10^{-6}$ モル デカン16mg	4.0	9.74

#### 【0017】実地例3

浮選槽に水400mlと微粉炭焚きボイラ等から発生するlg-Loss9.04Wt%の石炭灰10gを攪拌しながら混合し、水スラリーにする。このときのPHはPH調整を行わない自然PHで10~11である。これにDAA0.001M溶液と無極性試薬を2:1の体積比で混合し、超音波をかけることによりエマルジョン化したものを捕集剤として0.1, 0.3, 0.5, 1, 0, 1, 5ml添加し3分間放置した（疎水化工程）。無極性試薬としてはケロシン及びデカンを使用した。疎水化工程の後、前記水スラリーに気泡剤としてパイン油を16mg添加し浮選槽の底部から空気を吹き込み気泡を発生させ、該気泡に未燃炭分を付着させ浮上させる。この浮上した気泡をオーバーフロー分として取り出す。この工程を3分間継続して行う（浮選工程1）。次にパイン油を16mg添加し再度、前記浮選工程1と同様の工程を3分間行った（浮選工程2）。この時のエマルジョン添加量と浮選槽内に残った石炭灰のlg-Lossの関係を図3に示した。

【0018】この図3から分かるようにエマルジョンの添加量が増えるにしたがい前記lg-Lossは大幅に低下しており、ケロシンを使用したエマルジョン添加量1.0mlではlg-Loss1.9Wt%まで低下した。

#### 【0019】実施例4

浮選槽に水400mlと微粉炭焚きボイラ等から発生するlg-Loss9.04Wt%の石炭灰10gを攪拌しながら混合し、水スラリーにする。このときのPHはPH調整を行わない自然PHで10~11である。これにDAAの濃度を $10^{-3}$ ~ $10^{-3}$  Mに変化させた無極性試

10

20

30

40

50

薬と2:1の体積比で混合し、超音波をかけることによりエマルジョン化したものを捕集剤として1ml添加し3分間放置した(疎水化工程)。疎水化工程の後、前記水スラリーに気泡剤としてパイン油16mgを添加し浮選槽の底部から空気を吹き込み気泡を発生させ、該気泡に未燃炭分を付着させ浮上させる。この浮上した気泡をオーバーフロー分として取り出す。この工程を3分間継続して行う(浮選工程1)。次にパイン油を16mg添加し再度、前記浮選工程1と同様の工程を3分間行った(浮選工程2)。この時のDAA濃度と石炭灰のI g-l o s sの関係を図4に示した。この図4から分かるようにDAAの濃度が高くなるにしたがいI g-l o s sは大幅に低下した。

【0020】

【発明の効果】本発明は陽イオン捕集剤を単独、あるいは\*

\*は無極性試薬と併用し捕集剤として使用しているために、従来例と比較して多くの未燃炭分が気泡に付着する。このため、石炭灰中の未燃炭分をきわめて効率よく分離することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における浮選槽内に残った石炭灰のI g-l o s sとDAA濃度の関係を示すグラフである。

【図2】比較例1における浮選槽内に残った石炭灰のI g-l o s sとpHの関係を示すグラフである。

【図3】実施例3における浮選槽内に残った石炭灰のI g-l o s sとエマルジョンの添加量の関係を示すグラフである。

【図4】実施例4における浮選槽内に残った石炭灰のI g-l o s sとエマルジョン中のDAA濃度の関係を示すグラフである。

【図1】

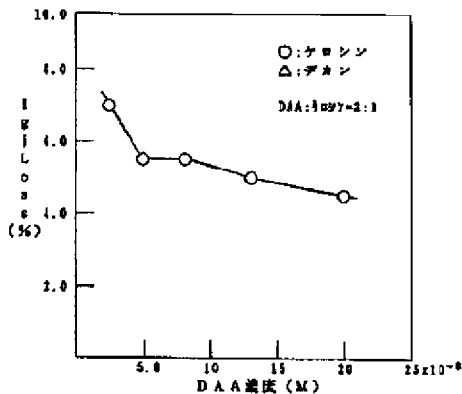


Fig.1 DAA濃度の影響

【図2】

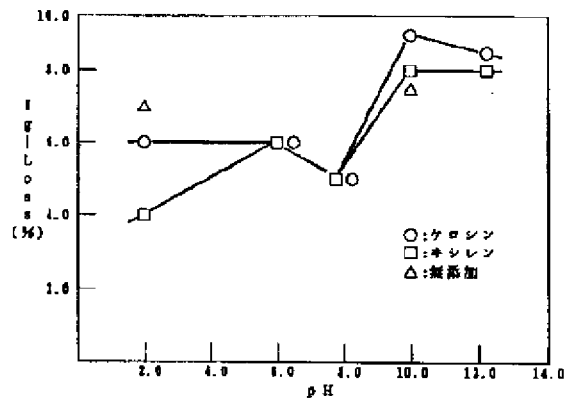


Fig.2 pHとI g-l o s sの関係

【図3】

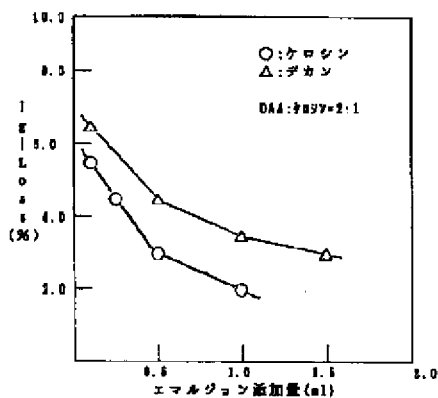


Fig.3 無極性試薬の影響

【図4】

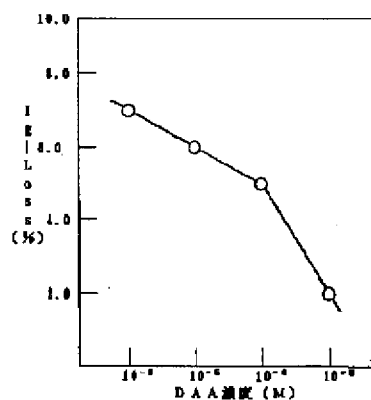


Fig.4 DAA濃度の影響